

# Die durchschnittlichen Atomwärmern der A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>-Halbleiter AlSb, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb und die Atomwärme des Elements Germanium zwischen 12 und 273 °K

Von ULRICH PIESBERGEN

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich  
(Z. Naturforschg. **18 a**, 141—147 [1963]; eingegangen am 29. Oktober 1962)

Herrn Professor Dr. KLAUS CLUSIUS zum 60. Geburtstag gewidmet

Es werden die durchschnittlichen Atomwärmern der Verbindungshalbleiter AlSb, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb und die Atomwärmern des Elements Germanium zwischen 10 und 273 °K gemessen. Im Verlauf der DEBYESchen charakteristischen Temperaturen tritt ein Minimum auf, welches als ein Charakteristikum des Zinkblendegitters gedeutet wird. Der bei höheren Temperaturen erscheinende, zusätzliche Anteil zur Gitterwärme wird mit der beginnenden Anharmonizität der Gitterschwingung erklärt.

Die Elementhalbleiter und die halbleitenden Verbindungen haben in den letzten Jahren weitgehend Eingang in die Technik gefunden. Zu den schon klassischen Anwendungen der Halbleiter für Gleichrichter, Transistoren, Thermistoren und HALL-Generatoren tritt neuerdings ihre steigende Bedeutung für die thermoelektrische Energie- und Kälteerzeugung hinzu.

Durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. H. WELKER vom Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckert-Werke Erlangen war es möglich, die durchschnittlichen Atomwärmern von 6 der heute technisch hergestellten, halbleitenden A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>-Verbindungen <sup>1, 2</sup> zu messen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen und einer Vergleichsmessung am Germanium werden im folgenden mitgeteilt.

## Experimentelles

Die bis auf zwei Ausnahmen als vierkantige Stäbe vorliegenden Proben wurden mit der Schleifscheibe auf Zylinderform gebracht, mit einer Spiralnut versehen und in der üblichen Weise mit den Meßorganen bewickelt <sup>3</sup>. Beim AlSb sowie beim InP wurde direkt auf den mit Japanlack isolierten Körper die Heizwicklung und die zur Temperaturmessung bestimmte Bleidrahtwicklung aufgebracht. Alle Bleithermometer wurden mit Sauerstoff- und Wasserstoff-Dampfdruckthermometern geeicht und ihr 0 °C-Widerstand laufend kontrolliert.

## Ergebnisse

Die Form, die Größe und das Gewicht der gemessenen Körper sind in Tab. 1 zusammengestellt. Ausgeglicheene C<sub>p</sub>- und C<sub>v</sub>-Werte, welche aus jeweils mehr als hundert Meßpunkten erhalten wurden, sind in den Tabellen 2 bis 8 verzeichnet. Der mittlere

	Form	Durchmesser in mm	Länge in mm	Gewicht	Durchschnittl. Atomgewicht	Mole
AlSb	konisch	20,0	65	62,5737	74,37	0,8414
GaAs	zylindrisch	10,1	85	36,0275	72,315	0,4982
GaSb	zylindrisch	10,4	59	26,8549	95,74	0,2805
InP	oval	8,0	63	14,6752	72,898	0,2013
InAs	zylindrisch	10,8	87	44,8316	94,865	0,4726
InSb	zylindrisch	14,8	88	88,4936	118,29	0,7481
Ge	zylindrisch	13,0	50	34,7796	72,60	0,4791

Tab. 1. Die Form und die Abmessungen der Meßkörper. Es handelt sich dabei um Schmelzflußkristalle mit Ausnahme des Germaniums, welches in praktisch einkristalliner Form vorlag.

<sup>1</sup> H. WELKER, Z. Naturforschg. **7 a**, 747 [1952].

<sup>2</sup> H. WELKER, Z. Naturforschg. **8 a**, 248 [1953].

<sup>3</sup> Siehe z. B. K. CLUSIUS u. P. FRANZOSINI, Z. Naturforschg. **14 a**, 99 [1959].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

$T^{\circ}\text{K}$	$C_p$	$C_p - C_v$	$C_v$	$\Theta$
20	0,350	—	0,350	219
25	0,640	—	0,640	220
30	0,920	—	0,920	230
35	1,180	—	1,180	241
40	1,410	—	1,410	254
45	1,610	—	1,610	268
50	1,788	—	1,788	282
60	2,115	—	2,115	307
70	2,415	—	2,415	329
80	2,710	0,001	2,709	347
90	2,995	0,002	2,993	360
100	3,265	0,002	3,263	371
110	3,510	0,002	3,508	380
120	3,730	0,003	3,727	387
130	3,944	0,004	3,940	391
140	4,145	0,004	4,141	393
150	4,312	0,005	4,307	396
160	4,463	0,006	4,457	398
170	4,593	0,006	4,587	400
180	4,709	0,007	4,702	402
190	4,816	0,008	4,808	403
200	4,920	0,009	4,911	402
210	5,012	0,010	5,002	400
220	5,100	0,010	5,090	397
230	5,183	0,011	5,172	394
240	5,262	0,012	5,250	387
250	5,340	0,013	5,327	379
260	5,408	0,013	5,395	371
270	5,450	0,014	5,436	370
273,2	5,460	0,014	5,446	370

Tab. 2. Die durchschnittliche Atomwärme des Aluminium-Antimonids von 12 bis 273,2 °K.

$T^{\circ}\text{K}$	$C_p$	$C_p - C_v$	$C_v$	$\Theta$
12	0,120	—	0,120	188
15	0,240	—	0,240	186
20	0,530	—	0,530	189
25	0,828	—	0,828	200
30	1,117	—	1,117	212
35	1,380	—	1,380	224
40	1,640	—	1,640	236
45	1,890	—	1,890	246
50	2,130	—	2,130	255
60	2,600	0,001	2,599	268
70	3,038	0,001	3,037	277
80	3,438	0,002	3,436	282
90	3,785	0,003	3,782	285
100	4,076	0,004	4,072	288
110	4,314	0,005	4,309	290
120	4,525	0,006	4,519	291
130	4,710	0,007	4,703	290
140	4,870	0,008	4,862	289
150	5,005	0,009	4,996	287
160	5,115	0,010	5,105	286
170	5,208	0,011	5,197	285
180	5,293	0,012	5,281	283
190	5,372	0,013	5,359	280
200	5,446	0,014	5,432	274
210	5,514	0,015	5,499	268
220	5,570	0,016	5,554	262
230	5,620	0,017	5,603	256
240	5,657	0,018	5,639	252
250	5,690	0,019	5,671	249
260	5,720	0,020	5,700	245
270	5,748	0,021	5,727	241
273,2	5,755	0,021	5,734	240

Tab. 4. Die durchschnittliche Atomwärme des Gallium-Antimonids von 12 bis 273,2 °K.

$T^{\circ}\text{K}$	$C_p$	$C_p - C_v$	$C_v$	$\Theta$
12	0,045	—	0,045	261
15	0,094	—	0,094	255
20	0,239	—	0,239	249
25	0,445	—	0,445	251
30	0,670	—	0,670	260
35	0,906	—	0,906	270
40	1,130	—	1,130	281
45	1,350	—	1,350	292
50	1,562	—	1,562	302
60	1,975	—	1,975	320
70	2,380	0,001	2,379	333
80	2,763	0,001	2,762	342
90	3,122	0,002	3,120	348
100	3,448	0,002	3,446	351
110	3,730	0,003	3,727	355
120	3,978	0,004	3,974	357
130	4,195	0,005	4,190	358
140	4,397	0,006	4,391	358
150	4,558	0,007	4,551	359
160	4,697	0,008	4,689	360
170	4,815	0,009	4,806	361
180	4,920	0,010	4,910	361
190	5,020	0,011	5,009	360
200	5,112	0,012	5,100	358
210	5,193	0,013	5,180	356
220	5,267	0,014	5,253	353
230	5,327	0,015	5,312	352
240	5,377	0,016	5,361	352
250	5,420	0,017	5,403	352
260	5,450	0,018	5,432	356
270	5,478	0,019	5,459	359
273,2	5,481	0,019	5,462	362

Tab. 3. Die durchschnittliche Atomwärme des Gallium-Arsenids von 12 bis 273,2 °K.

$T^{\circ}\text{K}$	$C_p$	$C_p - C_v$	$C_v$	$\Theta$
12	0,063	—	0,063	234
15	0,162	—	0,162	213
20	0,388	—	0,388	212
25	0,648	—	0,648	219
30	0,892	—	0,892	232
35	1,128	—	1,128	246
40	1,345	—	1,345	260
45	1,540	—	1,540	274
50	1,710	—	1,710	288
60	2,023	—	2,023	315
70	2,318	—	2,318	338
80	2,600	0,001	2,599	357
90	2,872	0,001	2,871	373
100	3,132	0,002	3,130	385
110	3,370	0,002	3,368	396
120	3,595	0,003	3,592	404
130	3,810	0,003	3,807	408
140	4,012	0,004	4,008	411
150	4,190	0,004	4,186	414
160	4,342	0,005	4,337	417
170	4,474	0,006	4,468	421
180	4,595	0,006	4,589	423
190	4,711	0,007	4,704	424
200	4,818	0,008	4,810	424
210	4,917	0,008	4,909	422
220	5,000	0,009	4,991	422
230	5,070	0,010	5,060	423
240	5,135	0,010	5,125	423
250	5,193	0,011	5,182	424
260	5,250	0,012	5,238	423
270	5,307	0,012	5,295	420
273,2	5,320	0,013	5,307	420

Tab. 5. Die durchschnittliche Atomwärme des Indium-Phosphids von 12 bis 273,2 °K.

$T^{\circ}\text{K}$	$C_p$	$C_p - C_v$	$C_v$	$\Theta$
11	0,125	—	0,125	170
15	0,316	—	0,316	170
20	0,614	—	0,614	179
25	0,912	—	0,912	192
30	1,188	—	1,188	206
35	1,444	—	1,444	220
40	1,684	—	1,684	232
45	1,918	—	1,918	244
50	2,150	—	2,150	253
60	2,590	—	2,590	269
70	3,000	0,001	2,999	280
80	3,370	0,002	3,368	288
90	3,705	0,002	3,703	292
100	3,996	0,003	3,993	295
110	4,240	0,004	4,236	298
120	4,443	0,004	4,439	301
130	4,624	0,005	4,619	302
140	4,769	0,006	4,763	303
150	4,908	0,007	4,901	303
160	5,020	0,007	5,013	303
170	5,118	0,008	5,110	303
180	5,200	0,009	5,191	303
190	5,271	0,010	5,261	303
200	5,338	0,010	5,328	303
210	5,400	0,011	5,389	301
220	5,455	0,012	5,443	298
230	5,510	0,013	5,497	294
240	5,560	0,013	5,547	289
250	5,602	0,014	5,588	284
260	5,637	0,015	5,622	281
270	5,663	0,016	5,647	280
273,2	5,670	0,016	5,654	280

Tab. 6. Die durchschnittliche Atomwärme des Indium-Arsenids von 11 bis 273,2 °K.

$T^{\circ}\text{K}$	$C_p$	$C_p - C_v$	$C_v$	$\Theta$
12	0,350	—	0,350	131
15	0,564	—	0,564	138
20	0,935	—	0,935	152
25	1,254	—	1,254	168
30	1,560	—	1,560	181
35	1,855	—	1,855	193
40	2,141	—	2,141	203
45	2,421	—	2,421	211
50	2,692	—	2,692	218
60	3,193	0,001	3,192	227
70	3,631	0,002	3,629	233
80	4,000	0,002	3,998	236
90	4,307	0,002	3,305	238
100	4,555	0,003	4,552	239
110	4,748	0,003	4,745	241
120	4,912	0,004	4,908	241
130	5,057	0,005	5,052	240
140	5,184	0,005	5,179	238
150	5,290	0,006	5,284	235
160	5,377	0,006	5,371	233
170	5,450	0,007	5,443	231
180	5,510	0,007	5,503	228
190	5,563	0,008	5,555	226
200	5,614	0,008	5,606	222
210	5,665	0,009	5,656	215
220	5,708	0,009	5,699	207
230	5,747	0,010	5,737	200
240	5,780	0,011	5,769	192
250	5,810	0,012	5,798	184
260	5,838	0,012	5,826	173
270	5,860	0,013	5,847	165
273,2	5,867	0,013	5,854	161

Tab. 7. Die durchschnittliche Atomwärme des Indium-Antimonids von 12 bis 273,2 °K.

Fehler der Meßwerte beträgt hierbei unterhalb von 18 °K im Maximum 2%, oberhalb dieser Temperatur sinkt derselbe rasch auf 2‰ ab.

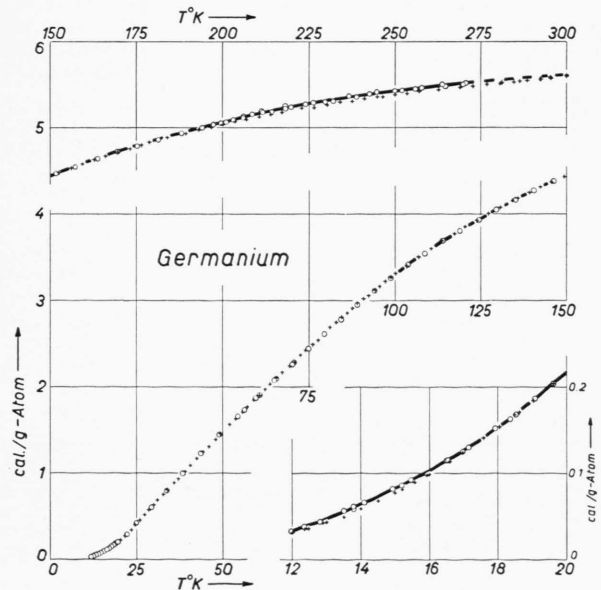
Eine Wiedergabe des auch für die anderen Halbleiter typischen  $C_p$ -Verlaufes zeigt Abb. 1.

Die Umrechnung von den gemessenen  $C_p$ -Werten auf  $C_v$  geschah durch exakte Auswertung der Beziehung

$$C_p - C_v = \frac{(3\alpha)^2 V_0^2 T}{\chi V} \approx \frac{(3\alpha)^2 V T}{\chi} \quad (1)$$

bei 25 °C, wobei die Werte der Tab. 9 verwendet wurden.

Die Werte der Dichten, zu welchen keine Literatur angegeben ist, wurden aus der Gitterkonstante der Elementarzelle berechnet. Die in Klammer gesetzten Kompressibilitäten und der kubische Ausdehnungskoeffizient des AlSb sind mit Hilfe des GRÜNEISEN-Schen Parameters berechnet, welcher für Ge und GaAs bei Zimmertemperatur 0,76, für InSb 0,55 beträgt. Dabei wurde ein mittlerer Wert von 0,65 verwendet. Es ist bemerkenswert, daß dieser Betrag


 Abb. 1. Der Verlauf der gemessenen Atomwärme  $C_p$  von Germanium zwischen 12 und 273 °K. Im rechten unteren Feld ist der Bereich von 12 bis 20 °K vergrößert dargestellt. (o diese Arbeit; + FLUBACHER-LEADBETTER-MORRISON 1959).

$T^{\circ}\text{K}$	$C_p$	$C_p - C_v$	$C_v$	$\Theta$
12	0,0337	—	0,0337	288
15	0,0827	—	0,0827	267
20	0,218	—	0,218	257
25	0,419	—	0,419	257
30	0,640	—	0,640	264
35	0,857	—	0,857	276
40	1,074	—	1,074	287
45	1,284	—	1,284	298
50	1,488	—	1,488	309
60	1,884	—	1,884	329
70	2,265	0,001	2,264	343
80	2,635	0,001	2,634	354
90	2,985	0,002	2,983	361
100	3,303	0,002	3,301	367
110	3,584	0,003	3,581	371
120	3,835	0,004	3,831	374
130	4,056	0,005	4,051	376
140	4,267	0,006	4,261	377
150	4,439	0,007	4,432	377
160	4,589	0,008	4,581	377
170	4,720	0,009	4,711	378
180	4,840	0,010	4,830	377
190	4,954	0,011	4,943	374
200	5,061	0,012	5,049	370
210	5,160	0,013	5,147	365
220	5,241	0,014	5,227	360
230	5,312	0,015	5,297	357
240	5,373	0,016	5,357	354
250	5,425	0,017	5,408	351
260	5,467	0,018	5,449	350
270	5,506	0,019	5,487	349
273,2	5,518	0,019	5,499	348

Tab. 8. Die Atomwärme des Germaniums von 12 bis 273,2 °K.

nur etwa 1/3 des gewöhnlich für Metalle geltenden ausmacht. Eine solche verhältnismäßig grobe Abschätzung ist insofern erlaubt, als bei den harten Versuchskörpern die Korrektur  $C_p - C_v$  nur wenig ins Gewicht fällt. Sie beträgt im ungünstigsten Falle beim GaSb nur 4‰ des bei Zimmertemperatur gemessenen  $C_p$ -Wertes und wird nach tiefen Temperaturen hin rasch kleiner.

Die Temperaturabhängigkeit von  $C_p - C_v$  wurde durch die Formel

$$C_p - C_v = A C_p^2 T \quad (2)$$

berücksichtigt, wobei sich zusammen mit der Beziehung (1) die ebenfalls in Tab. 9 zusammengestellten Werte für die Konstanten  $A$  ergeben.

Eine zweite Möglichkeit,  $C_p - C_v$  abzuschätzen, geht auf NERNST und LINDEMANN<sup>17</sup> zurück. Diese zeigten, daß die Konstante  $A$  in Gl. (2) mit der Schmelztemperatur zusammenhängt und sich zu

$$A = 0,0214/T_s$$

ergibt. Doch erhält man für InSb und Ge für  $C_p - C_v$  Werte, die um den Faktor 8 zu groß ausfallen. Daher ist diese Beziehung mit dem herkömmlichen Zahlenfaktor hier unbrauchbar.

Aus den mittels Gln. (1) und (2) berechneten  $C_v$ -Werten wurden mit Hilfe der tabellierten DEBYE-

	AlSb	GaAs	GaSb	InP	InAs	InSb	Ge
Durchschnittliches Atomgewicht	74,37	72,315	95,74	72,898	94,865	118,29	72,60
Schmelzpunkt	1050	1238	712	1070	940	525,2	958,5
Dichte	4,23 <sup>4</sup>	5,37	5,62	4,81	5,70	5,775 <sup>10</sup>	5,323 <sup>13</sup>
Kub. Ausdehnungskoeff. · 10 <sup>6</sup>	(15,3)	17,1 <sup>6</sup>	20,7 <sup>6</sup>	13,5 <sup>6</sup>	15,9 <sup>6</sup>	15,09 <sup>11</sup>	17,19 <sup>14</sup>
Kompressibilität · 10 <sup>7</sup> cm <sup>2</sup> /kg	17,5 <sup>5</sup>	12,97 <sup>7</sup>	(21,9)	(13,6)	(16,7)	22,63 <sup>12</sup>	13,01 <sup>15</sup>
Durchschnittliche Atomwärme bei 298,2°	5,535	5,525	5,800	5,430	5,710	5,910	5,580
Gitterkonstante · 10 <sup>8</sup>	6,126 <sup>4</sup>	5,635 <sup>8</sup>	6,093 <sup>8</sup>	5,861 <sup>9</sup>	6,036 <sup>9</sup>	6,461 <sup>9</sup>	5,647 <sup>16</sup>
$C_p - C_v$	0,016	0,021	0,023	0,014	0,018	0,014	0,022
$A \cdot 10^6$	1,80	2,33	2,32	1,64	1,81	1,38	2,33

Tab. 9. Die zur Umrechnung von  $C_p$  auf  $C_v$  verwendeten Werte, gültig für 25 °C. Zum Vergleich sind noch die Schmelztemperaturen in °C angegeben.

<sup>4</sup> E. A. OWEN u. G. D. PRESTON, Nature, Lond. **113**, 915 [1924]; Proc. Phys. Soc., Lond. **36**, 345 [1924].

<sup>5</sup> P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **66**, 258 [1931].

<sup>6</sup> H. WELKER u. H. WEISS, Solid State Physics **III** [1956].

<sup>7</sup> T. BATEMAN u. H. I. MCSKIMIN, unveröffentlichte Messungen.

<sup>8</sup> V. M. GOLDSCHMIDT, Skr. Norske Videnskaps-Acad. Oslo **8**, 34 [1926].

<sup>9</sup> A. IANDELLI, Gazz. Chim. Ital. **71**, 58 [1941].

<sup>10</sup> C. T. COLLET, Capacity, Density and Fluid Meters Section, Nat. Bur. Standards, Washington.

<sup>11</sup> D. F. GIBBONS, Phys. Rev. **112**, 136 [1958]. — P. HIDNERT u. R. K. KIRBY, Length Section, Nat. Bur. Stand., Washington. — H. WELKER u. H. WEISS, Solid State Physics **III** [1956].

<sup>12</sup> ROY F. POTTER, Phys. Rev. **103**, 47 [1956]. — L. H. DEVAUX, Phys. Rev. **102**, 85 [1956].



Funktion<sup>18</sup> die DEBYESchen charakteristischen Temperaturen berechnet. Wie die Abb. 2 bis 5 zeigen, durchlaufen die  $\Theta$ -Werte mit Ausnahme des  $\text{InSb}$  alle ein Minimum, und zwar bei um so tieferer Temperatur, je größer das durchschnittliche Atomgewicht ist, um dann – mehr oder weniger – bei höherer Temperatur einem Grenzwert zuzustreben.

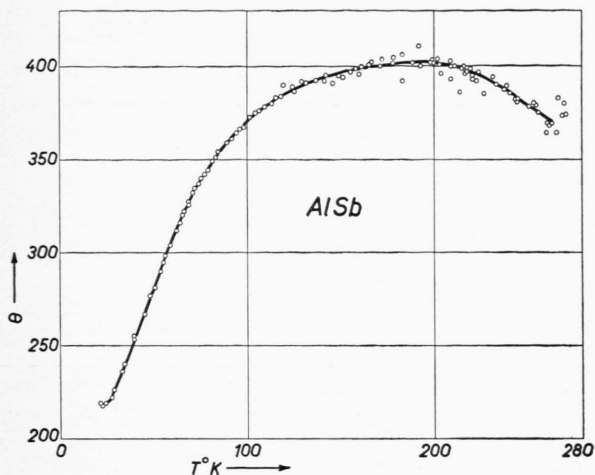


Abb. 2. Der Verlauf der charakteristischen Temperatur  $\Theta = f(C_v)$  für  $\text{AlSb}$ .

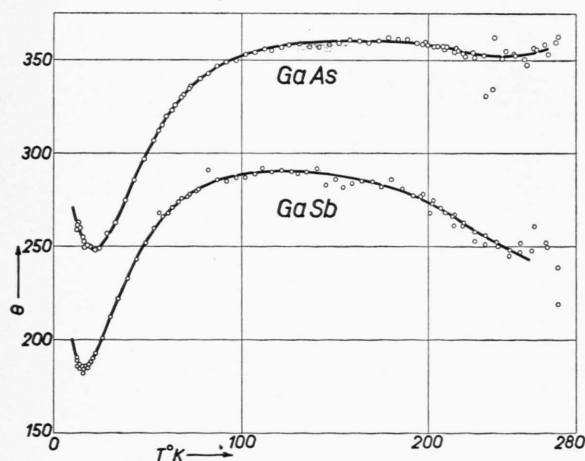


Abb. 3. Der Verlauf der charakteristischen Temperatur  $\Theta = f(C_v)$  für  $\text{GaAs}$  und  $\text{GaSb}$ .

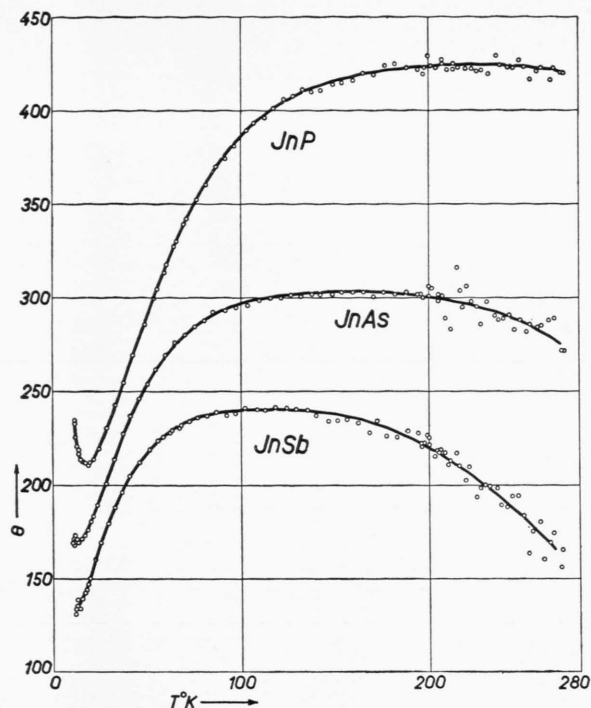


Abb. 4. Der Verlauf der charakteristischen Temperatur  $\Theta = f(C_v)$  für  $\text{InP}$ ,  $\text{InAs}$  und  $\text{InSb}$ .

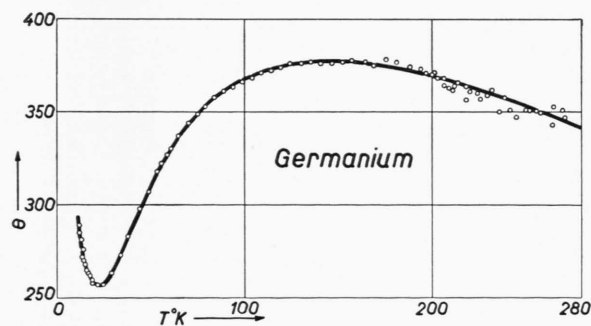


Abb. 5. Der Verlauf der charakteristischen Temperatur  $\Theta = f(C_v)$  für  $\text{Ge}$ .

*Aluminium-Antimonid.* Dieser p-leitende Versuchskörper, mit einem spezifischen Widerstand von  $0,3 \Omega \text{ cm}$ , konnte nur von  $20^\circ \text{K}$  an aufwärts gemessen werden, doch deutet sich ein Minimum der  $\Theta$ -Werte bei  $22^\circ \text{K}$  mit einem Wert von 218 gerade noch an. Danach erfolgt

<sup>13</sup> N. E. STRAUMANIS u. E. Z. AKA, J. Appl. Phys. **23**, 330 [1952].

<sup>14</sup> D. F. GIBBONS, Phys. Rev. **112**, 136 [1958]. – M. E. FINE, J. Appl. Phys. **24**, 338 [1953]. – McNAIR, unveröffentlichte Messungen.

<sup>15</sup> P. W. BRIDGMAN, Proc. Nat. Acad. Sci., Washington **8**, 362 [1922]. – M. E. FINE, J. Appl. Phys. **24**, 338 [1953]. –

H. J. McSKIMIN, J. Appl. Phys. **24**, 988 [1953]. – W. L. BOND, W. P. MASON, H. J. McSKIMIN, K. M. OLSON u. G. K. TEAL, Phys. Rev. **78**, 176 [1950].

<sup>16</sup> V. M. GOLDSCHMIDT, Skr. Norske Videnskaps-Acad. Oslo **8**, 37 [1926]. – A. W. HULL, Phys. Rev. **20**, 113 [1922].

<sup>17</sup> W. NERNST u. F. LINDEMANN, Z. Elektrochem. **17**, 817 [1911].

<sup>18</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen, 1. Erg.-Bd., Seite 705.

ein Anstieg auf  $\Theta = 400$  bei  $200^\circ\text{K}$  mit einem nochmaligen Abfall um 10% auf 360 bei  $0^\circ\text{C}$ .

**Gallium-Arsenid.** Die charakteristischen Temperaturen des GaAs sinken von 270 bei  $10^\circ\text{K}$  auf 248 bei  $21^\circ\text{K}$ , um dann, nach einem Übergangsstück, das sich bis  $120^\circ\text{K}$  ausdehnt, einen Maximalwert von 360 zu erreichen. Auch hier ist ein kleiner Abfall zu verzeichnen, doch ist dieser mit seiner Variation von nur 3% kaum von Bedeutung, besonders da gegen  $0^\circ\text{C}$  wieder der ursprüngliche Wert von 360 erreicht wird. Es handelt sich hier ebenfalls um eine p-leitende Probe. Da das Ende des Zonenreinigungsprozesses sich noch innerhalb des Versuchskörpers befindet, steigt der spezifische Widerstand  $\rho$  von 280 auf  $30\,000\,\Omega\text{cm}$  am reinen Ende der Probe an, was im Mittel einer Löcherkonzentration von  $7 \cdot 10^{14}$  Löcher/ $\text{cm}^3$  entspricht.

**Gallium-Antimonid.** Hier zeigt sich das Minimum schon bei  $16^\circ\text{K}$  mit einem  $\Theta$ -Wert von 185, nachdem bei  $10^\circ\text{K}$  noch ein solcher von 200 vorhanden war. Nach einem Anstieg auf 290 sinken die Werte jedoch verhältnismäßig stark ab, was durch ein zusätzliches Glied zur reinen Gitterwärme zu erklären wäre. Denkbar wäre eine „Elektronenwärme“ oder der Einfluß der Anharmonizität der Gitterschwingung. Ein additiver, linearer Term von der Größe  $T = 4 \cdot 10^{-4} T$  würde diesen Abfall zum Verschwinden bringen<sup>19</sup>. Diese Größe entspricht der Elektronenwärme eines Metalles wie Thallium oder Zinn.

**Indium-Phosphid.** Die  $\Theta$ -Werte des InP zeigen einen Verlauf, wie man ihn für einen Isolator erwarten würde; sie streben nach höheren Temperaturen hin einem Grenzwert von 422 zu. Das Minimum liegt bei  $18^\circ\text{K}$  mit einem  $\Theta$ -Wert von 211, was einer Variation dieser Werte um 50% entspricht. Unter  $18^\circ\text{K}$  erfolgt zu noch tieferen Temperaturen hin ein steiler Anstieg.

**Indium-Arsenid.** Die Abhängigkeit der DEBYESchen charakteristischen Temperaturen des InAs mit der Temperatur weist eine große Ähnlichkeit mit der des GaSb auf. Nach Durchlaufen des gerade noch erhaltenen Minimums bei  $14^\circ\text{K}$  mit  $\Theta = 170$  bilden die  $\Theta$ -Werte ein breites Maximum mit einem Wert von 302, um dann oberhalb  $200^\circ\text{K}$  um knapp 10% abzufallen. Dieses Absinken tritt jedoch erst bei einer höheren Temperatur ein als beim GaSb, was mit dem höheren Schmelzpunkt in Zusammenhang stehen könnte. Dies würde auf einen Anteil der Anharmonizität an den Gitterwerten hinweisen.

**Indium-Antimonid.** Das InSb mit seinem niedrigen Schmelzpunkt zeigt ein ganz anderes Verhalten. Das sicher vorhandene Minimum (POTTER<sup>20</sup> gibt aus Elastizitätsmessungen einen  $\Theta$ -Wert von 208 an, sowie KEESOM und PEARLMAN<sup>21</sup> aus kalorimetrischen einen solchen von  $200 \pm 5$ ) ist nach tiefer Temperatur so weit verschoben, daß es nicht mehr in dem gemessenen Tem-

peraturbereich liegt. Das isoelektronische graue Zinn hat bei einem  $\Theta$ -Wert von 200 sein Minimum bei  $11^\circ\text{K}$ <sup>22</sup>. Nach einem steilen Anstieg bis  $90^\circ\text{K}$  sinken die  $\Theta$ -Werte des InSb rasch wieder ab. Berücksichtigt man diesen Abfall mit einem linearen Term zur Gitterwärme, so erreicht man mit  $T = 4,2 \cdot 10^{-4} T$  eine hinreichende Konstanz der  $\Theta$ -Werte bei  $\Theta = 245$ . Dieser Wert bewegt sich in derselben Größenordnung wie derjenige beim GaSb. Die verwendete InSb-Probe zeigte einen spezifischen Widerstand von  $1,81 \cdot 10^{-3}\,\Omega\text{cm}$ , was bei der n-leitenden Probe einer Elektronenkonzentration von  $8,3 \cdot 10^{16}$  Elektronen/ $\text{cm}^3$  entspricht.

**Germanium.** Auch hier wird von den charakteristischen Temperaturen ein Minimum bei  $22^\circ\text{K}$  mit einem  $\Theta$ -Wert von 256 durchlaufen, um dann, nach einem breiten Maximum von 376 zwischen  $200^\circ\text{K}$  und Zimmertemperatur um 6% abzusinken.

Die Übereinstimmung mit den wohl besten früheren Messungen<sup>23</sup> ist oberhalb  $20^\circ\text{K}$  sehr gut. Eine Abweichung tritt erst ab  $180^\circ\text{K}$  ein und beträgt im Maximum 1%. Unterhalb  $20^\circ\text{K}$  treten Abweichungen bis 10% auf. Die Messungen von ESTERMAN und WEERTMAN<sup>24</sup> zwischen 20 und  $200^\circ$  sowie die von HILL und PARKINSON<sup>22</sup> zwischen 5 und  $160^\circ$  weichen teils nach oben, teils nach unten stärker ab.

Die Normalentropien bei  $25^\circ\text{C}$  ergeben sich durch graphische Integration mit einem Fehler von  $\pm 0,05$  Clausius und sind in Tab. 10 zusammengestellt.

AlSb	GaAs	GaSb	InP	InAs	InSb	Ge
7,68	7,67	9,09	7,14	9,05	10,30	7,46*

\* MORRISON und Mitarbeiter geben hier einen Wert von  $7,432 \pm 0,015$  an.

Tab. 10. Die Normalentropien bei  $298,16^\circ\text{K}$ , bezogen auf das durchschnittliche Atomgewicht.

## Diskussion

Die  $\Theta$ -Werte der im Zinkblendegitter kristallisierenden, halbleitenden Verbindungen zeigen alle einen ähnlichen Verlauf. Das Auftreten des Minimums scheint eine spezifische Eigenschaft des Gitters zu sein, denn schon die Messungen von KEESOM und PEARLMAN<sup>25</sup> an Silicium, von ESTERMAN und WEERTMAN<sup>24</sup> an Germanium und von HILL und PARKINSON<sup>22</sup> an Germanium und grauem Zinn zeigen das Minimum in den charakteristischen Temperaturen. Theoretische Berechnungen nach einer Methode von

<sup>19</sup> K. CLUSIUS u. H. H. BÜHLER, Z. Naturforschg. **10 a**, 930 [1955].

<sup>20</sup> ROY F. POTTER, Phys. Rev. **103**, 47 [1956].

<sup>21</sup> P. H. KEESOM u. N. PEARLMAN, unveröffentlichte Messungen.

<sup>22</sup> R. W. HILL u. D. H. PARKINSON, Phil. Mag. **43**, 309 [1952].

<sup>23</sup> P. FLUBACHER, A. J. LEADBETTER u. J. A. MORRISON, Phil. Mag. **4**, 273 [1959].

<sup>24</sup> J. ESTERMAN u. J. R. WEERTMAN, J. Chem. Phys. **20**, 972 [1952].

<sup>25</sup> P. H. KEESOM u. N. PEARLMAN, Phys. Rev. **88**, 398 [1952].

SMITH<sup>26</sup>, von ihr selbst an Diamant<sup>27</sup> und von HSIEH<sup>28</sup> an Silicium und Germanium konnten dieses Minimum qualitativ bestätigen, doch ist die quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment nicht besonders gut. Die Abweichungen sind wohl darauf zurückzuführen, daß für die Kraftkonstanten in der Theorie nur erste und zweite Nachbaratome berücksichtigt sind und für die letzteren Zentralkräfte im Gleichgewichtszustand eingeführt wurden. Dies ist beim Zinkblendegitter sicher nicht zulässig.

Der Abfall der  $\Theta$ -Werte nach hohen Temperaturen hin ist wohl kaum mit einer Elektronenwärme nach CLUSIUS und BÜHLER<sup>19</sup> zu erklären. Der Beitrag der Elektronen zur Atomwärme ist nach SOMMERFELD<sup>29</sup> direkt proportional zu deren Masse und proportional zur 3. Wurzel aus der Zahl der Elektronen pro Atom im Leitfähigkeitsband. Führt man hier für einen Halbleiter das Verhältnis aus effektiver zu freier Elektronenmasse ein, so erhält man Proportionalität zum Massenverhältnis und zur 3. Wurzel aus der Verunreinigungskonzentration. Da das Massenverhältnis bei den halbleitenden Verbindungen für n-Leiter etwa 0,03, für p-Leiter etwa 0,2 beträgt, ist der Beitrag der „Elektronen“ in dem betrachteten Temperaturbereich verschwindend gering.

Die zweite Möglichkeit, daß  $C_p - C_v$  zu klein angesetzt wurde, dürfte wegfallen, da für Germanium und Indium-Antimonid der Ausdehnungskoeffizient

und die Kompressibilität genügend genau bekannt sind und für die übrigen Verbindungen die Ausdehnungskoeffizienten von WELKER und WEISS, wie am Beispiel des InSb zu ersehen ist, eher zu hoch angegeben sind.

Da eine thermische Bildung von Gitterfehlstellen in dem betrachteten Temperaturbereich ebenfalls wegfällt, bleibt nur noch als wahrscheinlichste Erklärung ein Beitrag der Anharmonizität der Gitterschwingung zur Atomwärme in dem Bereich  $T > \Theta/3$ . MORRISON und Mitarbeiter<sup>23</sup> geben für Germanium für  $C_v$  anharmon.  $- C_v$  harm. bei 300 °K einen Wert von 0,080 cal/gAt° an, was in derselben Größenordnung liegt wie die aus den vorliegenden Messungen abzuschätzenden Werte.

Es ist nicht möglich, aus den heute vorhandenen Messungen einen Schluß über die Temperaturabhängigkeit dieses anharmonischen Anteils zu ziehen. Hierfür müßten die Messungen bei großer Genauigkeit an Körpern von verschiedenem Reinheitsgrad auf höhere Temperaturen ausgedehnt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Überlassung einer Präzisionsmeßbrücke und Herrn Prof. Dr. H. WELKER von den Siemens-Schuckert-Werken Erlangen für die Herstellung der Kristalle. Auch Herrn Prof. Dr. K. CLUSIUS bin ich für steten Rat und wertvolle Diskussionen zu vielem Dank verpflichtet.

<sup>26</sup> H. SMITH, Phil. Trans. Roy. Soc., Lond. A **240**, 179 [1947].

<sup>27</sup> H. SMITH, Phil. Trans. Roy. Soc., Lond. A **241**, 105 [1948].

<sup>28</sup> Y. C. HSIEH, J. Chem. Phys. **22**, 306 [1954].

<sup>29</sup> A. SOMMERFELD, Z. Phys. **47**, 1 [1928].